



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0709288-1 A2**

(22) Data de Depósito: 14/03/2007
(43) Data da Publicação: 05/07/2011
(RPI 2113)



* B R P I 0 7 0 9 2 8 8 A 2 *

(51) *Int.Cl.:*
C01B 33/02 2006.01

(54) Título: **MÉTODO PARA PRODUZIR SILÍCIO TENDO ALTA PUREZA, MÉTODO PARA PREPARAR SILÍCIO DE ALTA PUREZA, MÉTODO PARA PREPARA SÍLICA DE ALTA PUREZA E MÉTODO PARA PURIFICAR SILÍCIO DE BAIXO GRAU PARA SILÍCIO DE ALTO GRAU**

(57) Resumo: MÉTODO PARA PRODUZIR SILÍCIO TENDO ALTA PUREZA, MÉTODO PARA PREPARAR SILÍCIO DE ALTA PUREZA, MÉTODO PARA PREPARAR SÍLICA DE ALTA PUREZA E MÉTODO PARA PURIFICAR SILÍCIO DE BAIXO GRAU PARA SILÍCIO DE ALTO GRAU. Um método para a preparação de silício de alta pureza adequado para células fotovoltaicas usando a redução de sílica, que é pré-purificada em uma solução aquosa, na presença de um agente redutor, preferivelmente agente carbonáceo, onde a sílica pré-purificada tem uma baixa quantidade de boro adequada para células fotovoltaicas é descrito.

(30) Prioridade Unionista: 15/03/2006 US 60/782,361

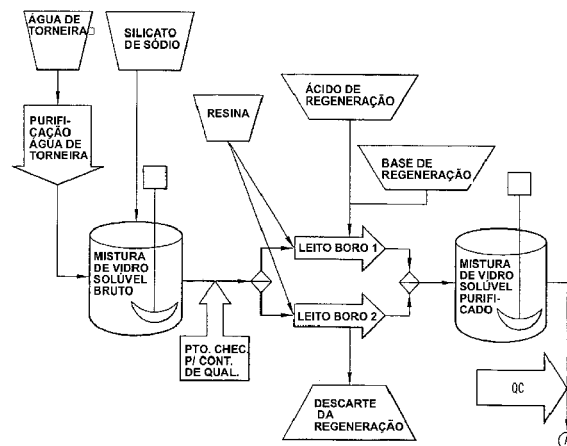
(73) Titular(es): REACTION SCIENCES, INC.

(72) Inventor(es): STEVEN AMENDOLA

(74) Procurador(es): Antonio Mauricio Pedras Arnaud

(86) Pedido Internacional: PCT US2007063985 de 14/03/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/106860 de 20/09/2007



"MÉTODO PARA PRODUZIR SILÍCIO TENDO ALTA PUREZA, MÉTODO PARA PREPARAR SILÍCIO DE ALTA PUREZA, MÉTODO PARA PREPARAR SÍLICA DE ALTA PUREZA E MÉTODO PARA PURIFICAR SILÍCIO DE BAIXO GRAU PARA SILÍCIO DE ALTO GRAU".

5 Antecedentes da invenção

Custos de energia crescentes e grades de energia sobrecarregadas bem como um desejo de independência de energia tem entusiasmado um surto recente no uso de painéis solares (fotovoltaicos) para produzir
10 eletricidade. Correntemente, mais que 90% das células solares no mercado usam silício. Entretanto, a falta de um grau intermediário de silício tem dificultado o crescimento da indústria solar de silício. Até anos recentes, a demanda total de silício para células solares
15 era pequena o suficiente para ser sustentada suficientemente por silício em sucata abandonada da indústria de eletrônicos e de semicondutores. A nova demanda, entretanto, tem sobrepujado tal fonte de silício.

20 Correntemente, existem dois graus de silício. Existe um grau metalúrgico (GM) usado pela indústria de aço e metais como um material de liga. Este material é feito a partir de materiais relativamente brutos (areia e carvão ou coque) e produz uma fonte barata de silício de cerca
25 de 98-99% de pureza. Isto não é puro o suficiente para silício grau solar (GSo) que requer cerca de 99,999% (5,9s [cinco noves]) ou 99,9999% (6,9s [seis noves]). Algumas companhias (tais como Elkem) produzem silício GM de pureza mais alta usando alumínio ao invés de carbono
30 como o agente redutor. Este material é freqüentemente usado para produzir silício de grau eletrônico ou semicondutor que é melhor que 99,999999% (8,9s [oito noves]) puro.

O método para produzir silício 8,9s é chamado o processo
35 Siemens, que usa silício GM como um material de partida. O processo necessita de muito capital e é caro para operar e faz o silício da Siemens ser muito caro. As

células solares requerem uma área muito grande de silício para absorver luz solar tal que o custo associado com silício 8,9s em células solares seja proibitivo. O silício produzido como material de descarte durante a
5 preparação do silício 8,9s freqüentemente atende às especificações de silício GSo. Entretanto, a indústria eletrônica somente produz cerca de 4.000 toneladas por ano de tal silício em sucata, o que não pode atender à demanda corrente de silício solar, p.ex., acima de 10.000
10 toneladas por ano.

Muito esforço tem sido gasto para tentar promover o silício GM para silício GSo. O processo Siemens faz isto quimicamente reagindo silício GM com HCl em alta temperatura. Isto produz uma família de cloro-silanos e
15 outras impurezas que são então rigorosamente destiladas e purificadas até que somente uma corrente muito pura de triclorosilano reste. Este material com hidrogênio adicionado é decomposto sobre silício aquecido com silício de alta pureza para decompor a mistura para
20 silício puro (8,9s) e HCl.

Entretanto, as células solares podem ser produzidas com silício de menor pureza. Se um processo específico visado para o nível de pureza de 6,9s fosse desenvolvido para silício GSo então a indústria solar poderia retomar seu
25 crescimento enquanto mantendo uma margem competitiva para custos de geração elétrica.

Muito esforço tem sido colocado em partir com silício GM e promovê-lo. O processo Siemens faz isto quimicamente. Muitas tentativas têm sido feitas para usar processos
30 pirometalúrgicos. Entretanto, lidar com silício fundido é difícil e o número de ferramentas seletivas para a purificação é pequeno. Estas ferramentas são primariamente, reações gasosas, fluxo com materiais sólidos ou fundidos e vários métodos de solidificação
35 direcionada. Todos estes métodos têm suas limitações e até a data nenhuma combinação destes métodos produziu um método comercial viável que seja usado por qualquer

fabricante de silício. O único sucesso parcial é o HEM (Método do Trocador de Calor) que é um método de solidificação direcional usado para aumentar a pureza de silício a granel. Entretanto, este método não é útil para promover silício GM para silício GSo. Neste momento os maiores fornos disponíveis produzem cerca de 200 quilogramas de silício usável a cada 50 a 60 horas. O método é lento e consome muita energia. Adicionalmente, a técnica depende de materiais (sendo removidos) tendo um coeficiente de partição significativamente menor que 1 (tipicamente abaixo de 0,1 para ser efetivo). Embora muitos materiais tenham coeficientes de partição baixos para a diferença de solubilidade em silício fundido versus sólido, este método remove muitas impurezas. Entretanto, dois materiais, boro e fósforo, são particularmente prejudiciais para células solares e também têm alto coeficiente de partição (0,8 para boro) e 0,35 para fósforo. Portanto, o método HEM (um método de solidificação direcional) não é um modo adequado para purificar silício se estes contaminantes estiverem presentes em uma quantidade acima dos limites toleráveis desejados finais. Quase todo o silício grau GM tem teores de boro (tipicamente >100 ppm) bem acima dos requisitos de umas poucas partes por milhão ou menores. Para células fotovoltaicas de alta qualidade, silício tendo um teor de boro de cerca de 1 ppm ou menor é freqüentemente requerido.

Em resumo, não existe fonte econômica de silício grau solar. O silício metalúrgico também é impuro e silício de semicondutor é muito caro.

Sumário da invenção

A presente invenção relaciona-se com um método para preparar silício de alta pureza adequado para células fotovoltaicas usando a redução de sílica, que é pré-purificada em uma solução aquosa, na presença de um agente redutor, preferivelmente agente carbonáceo, onde a sílica pré-purificada tem uma baixa quantidade de boro

adequada para células fotovoltaicas, preferivelmente cerca de 5 ppm ou menor, mais preferivelmente cerca de 3 ppm ou menor, ainda mais preferivelmente cerca de 1 ppm ou menor ou menos que 1 ppm, ainda mais adicionalmente preferivelmente menos que 0,5 ppm. A sílica pré-purificada é preferivelmente obtida contatando a solução aquosa de sílica de uma forma solúvel em água de sílica, preferivelmente silicato alcalino, mais preferivelmente silicato de sódio ou silicato de potássio, com um agente removedor de boro, preferivelmente uma resina quelante específica de boro, ainda mais preferivelmente, uma resina de troca de íons tendo um grupo funcional de N-metilglucamina. A solução aquosa também pode ser tratada com agente removedor de fósforo, preferivelmente um metal de transição, cálcio, ou magnésio, ou com sal de molibdato ou resina aniônica tratada com sal de molibdato. O agente carbonáceo é carbono ativado ou negro de fumo preferivelmente substancialmente livre de boro e fósforo, mais preferivelmente tendo um teor de boro de cerca de 1 ppm ou menor.

Em uma outra configuração, a presente invenção relaciona-se com um método para preparar silício de alta pureza incluindo uma solução aquosa de sílica; filtrar a solução; contatar o filtrado com uma coluna de resina de íons específica para boro; converter o silicato para sílica; reduzir a sílica com carbono tendo baixo teor de boro e fósforo em um forno; e resfriar o silício de alta pureza fundido resultante.

Em uma outra configuração, a presente invenção relaciona-se com um método para preparar sílica de alta pureza tendo baixos teores de B e P onde o método inclui obter solução aquosa de silicato; opcionalmente adicionar um metal de transição, cálcio ou magnésio; filtrar a solução; contatar o filtrado com uma coluna de resina de íons específica para boro; remover a água; e converter o sal de silicato resultante para sílica.

Em uma outra configuração, a presente invenção relaciona-

se com purificar silício de baixo grau para silício de alto grau adequado para células fotovoltaicas convertendo o silício de baixo grau para uma forma solúvel em água; purificar a forma solúvel em água de sílica em uma
 5 solução aquosa; converter a forma de sílica solúvel em água purificada para sílica; e converter a sílica resultante para o silício de alta pureza.

Descrição dos desenhos

A figura 1 é uma parte de um diagrama de fluxo de processo ilustrativo mostrando um processo exemplar de
 10 produção de silício empregando a presente invenção;

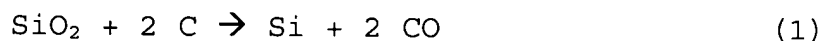
A figura 2 é a segunda parte do diagrama de fluxo de processo ilustrativo da figura 1; e

A figura 3 é a terceira parte do diagrama de fluxo de processo ilustrativo da figura 1.
 15

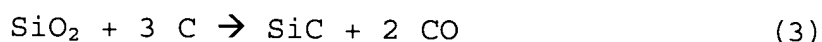
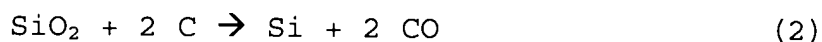
Descrição da invenção

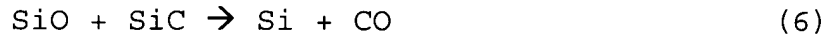
O que tem sido negligenciado até a data é o fato que as purificações químicas são muito mais facilmente e economicamente realizadas na fase aquosa. Nenhum método
 20 até a data propôs a pré-purificação dos ingredientes usados na produção do silício. Embora tenha havido propostas para usar compostos de pureza mais alta (tais como quartzito ao invés de areia), não existe tratamento destes materiais e verifica-se que as fontes naturais,
 25 embora potencialmente mais puras não são puras o suficiente em relação ao longo prazo uma vez que freqüentemente podem haver inclusões de muitos minerais, que são suficientes para exceder os requisitos de pureza de B e P.

30 Silício GM é produzido (e tem sido produzido por mais que 100 anos) pela reação 1 abaixo: (a cerca de 1700°C)



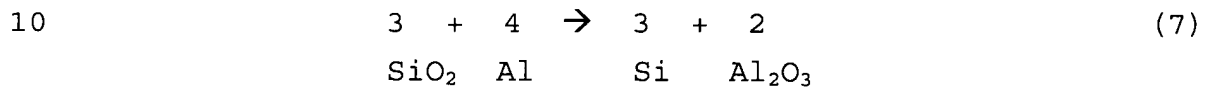
A reação 1 é bem simplificada e existem várias intermediárias e outras reações laterais como listadas
 35 abaixo podem ocorrer.





As reações acima são típicas de redução carbotérmica. O
5 produto das reações 1-6 tem usualmente cerca de 98-99% de
pureza.

Silício também pode ser produzido substituindo o carbono
com um metal (ou liga) suficientemente ativo tal como
magnésio ou alumínio. A reação então se torna



Esta reação é usada para produzir um grau ligeiramente
mais alto de silício GM (cerca de 99,9% e é usada como
uma fonte de silício para o processo Siemens) mas
15 alumínio é um pouco mais caro do que carbono.
Adicionalmente, a fonte de sílica é ainda uma fonte-chave
para impurezas tais como boro. Uma vez que as impurezas
sejam colocadas no forno elas serão incorporadas no
silício, já que boro não é volátil, mesmo nestas altas
20 temperaturas. A reação 7 é referida como uma redução
aluminotérmica. Deve ser entendido que não existe razão
teórica (embora existam claramente razões práticas que
sejam encaminhadas por este processo) pela qual a reação
carbotérmica (ou metalotérmica) não deva produzir um
25 material de alta pureza. Se a impureza não é colocada no
forno em primeiro lugar ela não aparecerá no produto
acabado. Se materiais puros são carregados em um forno
limpo que é dedicado a somente produzir silício de alta
pureza então a única outra fonte de impurezas viria do
30 revestimento do forno ou das hastes de carbono.
Escolhendo o material correto para o revestimento do
forno esta fonte de impureza também é eliminada.
Portanto, grafite, ou sílica que já estejam nas matérias-
primas ou outros compostos que não têm uma interação com
35 silício fundido ou os materiais de partida tais como
alumina, alumina cromita, nitreto de silício, carbeto de
orsilício, são típicos de compostos disponíveis que podem

ser usados para cadinhos ou revestimentos tipo tijolos. Materiais adicionais tais como óxido de tório, óxido de zircônio, nitreto de zircônio ou vários zirconatos também são adequados. Qualquer forno adequado pode ser usado.

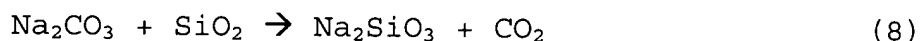
5 Entretanto, o design deve permitir a exclusão de ar e permitir uma atmosfera inerte.

Os fornos típicos usados pela indústria são de arco elétrico, indução ou calcinadores. O silício GM é produzido usando fornos de arco elétrico submerso. Uma
10 vez que o arco elétrico usa eletrodos de grafite (carbono) que entram em contato com o silício, a pureza dos eletrodos necessita ser alta tal que as impurezas não venham dos eletrodos. Tais eletrodos estão disponíveis de UCAR e Graftek. Em um forno a indução, calor é
15 transferido via um campo elétrico de CA seja diretamente para o material ou através de um suscitador condutivo tal como grafite. Novamente, o material retendo o silício fundido deve ser limpo e feito de materiais adequados tais como listados acima.

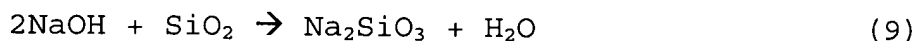
20 Em um calcinador um tubo rotativo é aquecido indiretamente por ou elementos elétricos e ou uma fonte de chama. Novamente, o material do qual o tubo é feito não deve impor impurezas ao silício.

Qualquer forno adequado será aceitável para uso neste
25 invenção como delineado acima. Preferivelmente, o forno é o forno de arco submerso com furo no fundo.

A chave para a alta pureza é criar sílica de alta pureza a partir de um sistema aquoso. Por exemplo, um silicato solúvel em água tal como silicato de sódio é obtido. Este
30 pode ser comprado ou produzido pela reação de cinzas de soda e sílica em alta temperatura pela seguinte reação:



Silicato de sódio também pode ser produzido diretamente em uma solução aquosa pela reação de hidróxido de sódio e
35 sílica como abaixo:



Claro, outros carbonatos ou hidróxidos adequados também

podem ser usados tais como hidróxido de potássio, carbonato de potássio ou qualquer outro cátion que produza um silicato solúvel.

A solução de silicato é então limpada para tirar
5 quaisquer impurezas indesejáveis. Isto pode ser realizado por uma variedade de diferentes operações.

Tipicamente a solução é filtrada para remover qualquer matéria insolúvel. A solução é testada quanto a várias impurezas elementares. De especial interesse é claro,
10 boro e fósforo. Qualquer método de teste é aceitável. A solução de silicato estará em um pH bem alto. Silicatos também são agentes complexantes fracos. Portanto a maioria dos metais terá solubilidade muito baixa na solução de silicato e serão removidos durante a etapa de
15 filtração inicial. Estes metais incluirão a maioria dos elementos de transição tais como ferro, níquel, zinco, e cobalto, bem como cálcio e magnésio. Entretanto, se desejado, uma etapa de polimento com um íon de metal alcalino tal como sódio ou próton ou trocador de cátions carregado com amônio pode ser empregada para remover
20 alguns elementos finais especialmente cátions multivalentes que são atraídos mais fortemente para muitas resinas de troca de cátions do que o sódio.

Boro na solução estará na forma de boratos. Tal boro pode
25 ser removido usando um agente quelante de boro, preferivelmente uma resina de troca de íons tendo um grupo funcional de N-metilglucamina. Por exemplo, Amberlite® IRA-743 vendida por Rohm & Haas tendo Escritórios Corporativos em 100 Independence Mall West,
30 Philadelphia, PA, é uma resina quelante específica para borato. Ela funciona bem em pH básico também. Ela tem uma alta afinidade por borato sem afetar o silicato. A resina pode ser facilmente regenerada em um método de duas etapas à medida do requerido usando ácido sulfúrico e
35 amônia aquosa. O borato é removido como ácido bórico. A resina é lavada com água DI (água deionizada) e pode ser reusada. Múltiplas colunas podem ser usadas em série para

conseguir qualquer nível de pureza desejada de boro. Técnicas standard para a troca de íons se aplicam a todos os IX métodos mencionados nesta divulgação.

A sílica pré-purificada deve ter um baixo teor de boro adequado para células fotovoltaicas. Embora alguém experiente na técnica fosse capaz de determinar qual é o baixo teor de boro adequado para células fotovoltaicas em vista das normas industriais no campo de células fotovoltaicas por ocasião deste pedido de patente.

10 Entretanto, um baixo teor de boro preferível é cerca de 5 ppm ou menor, mais preferivelmente cerca de 3 ppm ou menor, ainda mais preferivelmente 1 ppm ou menor, ou menor que 1 ppm, adicionalmente preferivelmente cerca de 0,5 ppm ou menor.

15 Se traços de elementos de transição ou magnésio ou cálcio estão presentes, muito do fósforo será precipitado e será removido pela etapa de filtração. Também é possível adicionar intencionalmente certo material para encorajar esta precipitação mas pequenas quantidades de silicato também podem ser perdidas. Se a quantidade de fósforo na solução for alta, ela pode ser eliminada usando uma resina aniônica que seja tratada com molibdato ou o tungstato de amônio e então lavada. Tal coluna especificamente absorverá fosfato em uma solução básica.

25 A resina dispensada com sais de molibdato ou os próprios sais de molibdato podem ser usados. Entretanto, quando os sais não ligados são usados, o molibdato pode passar para a solução embora ele também possa ser facilmente removido por uma resina aniônica. Usar a resina aniônica tratada

30 pode reduzir uma etapa. Quaisquer outros métodos convencionais para remover B ou P ou quaisquer elementos também podem ser aplicados.

Tudo do acima deve ser pré-formado em recipientes feitos de materiais que não lixivem boro como, por exemplo,

35 vidro de borosilicato o faz. Então a maioria dos plásticos convencionais e muitos metais tais como aço inoxidável são receptáculos adequados para a solução de

silicato.

A solução de silicato de sódio após ser tratada como acima está agora pronta para ser usada. O aquecimento desta solução e/ou a adição de ácido ou outros produtos
5 químicos iniciará a formação e precipitação de sílica pura usualmente como um gel. A sílica é precipitada, lavada e secada. A sílica pode ser lavada e secada usando equipamentos convencionais tais como centrífugas, prensas-filtro e similares. A sílica pode adicionalmente
10 ser processada por um forno para criar as formas de cristais desejadas de sílica tais com ocritobalita, tridimita, quartzo, lechatolierita ou amorfa que pode ser desejável para a etapa de redução.

A seguir deve-se considerar o agente carbonáceo para uso
15 neste processo. O agente carbonáceo é preferivelmente substancialmente livre de boro e fósforo e inclui carbono ativado ou negro de fumo. Se o agente carbonáceo fizer o silício produzido a partir da sílica pré-purificada ter teores de boro e/ou fósforo além das quantidades
20 aceitáveis para células fotovoltaicas, o agente carbonáceo não deve ser substancialmente livre de boro e fósforo. Também várias formas de carbono são sabidas a serem bem puras. Tais formas comercialmente disponíveis são negros de fumo que podem ser produzidos a partir de
25 gás natural, etileno ou acetileno. Negros de fumo produzidos a partir de óleos residuais conterão impurezas indesejáveis. Se um grau mais baixo de carbono deve ser usado ele pode ser suspenso em água lixiviada de impurezas e lavado e enxaguado e secado. Carbono amorfo,
30 grafite ou vários carvões também podem ser usados. Novamente a pureza é um item chave. Carvão pode ser produzido, por exemplo, pela pirólise de materiais contendo carbono tais como açúcar. Se o material é solúvel em água como açúcar, ele pode ser dissolvido e
35 purificado, como a solução de silicato é purificada, para reduzir as impurezas a um nível aceitável. A solução de açúcar purificada é agora secada e o açúcar pirolizado

para carvão. O carbono pode ser adicionalmente tratado com cloro. O carbono também pode ser produzido a partir de um gás inflamável tal como gás natural, metano, etano, acetileno, etileno, propano, propeno, aleno, butano, GLP
5 ou em geral quaisquer gases C1-C4 que sejam substancialmente livres de boro e fósforo.

Um outro fator na eficiência da reação de redução no forno é o grau de grafitização do carbono. Isto é uma medida do porcentual de carbono que está na forma de grafite. Isto pode ser controlado ou misturando grafite
10 com uma forma amorfa de carbono ou qualquer forma de carbono pode ser tratada em um forno de grafitização para formar grafite. O grau de grafitização é preferivelmente entre cerca de 30-55%, mais preferivelmente cerca de 40-
15 45% mas pode variar dependendo das condições do forno e matérias-primas. A maioria dos carbonos começa a grafitizar ao redor de 1200°C em atmosfera inerte ou vácuo. A temperatura e tempo de residência podem ser variados para conseguir qualquer grau de grafitização
20 requerido. Várias formas de carbono podem ser misturadas para obter a porcentagem correta de grafite, por exemplo, misturando 45% de grafite com 55% de negro de fumo.

A sílica preparada e o carbono preparado podem agora ser adicionalmente modificados para ficarem adequados para o tamanho do forno de arco. Devido à liberação de grandes
25 quantidades de gás (na maioria CO) a carga no forno deve permitir os gases escapar sem acumular qualquer pressão significativa. Isto é conseguido usando briquetadoras para criar briquetes de sílica e briquetes de carbono.
30 Vários tamanhos diferentes de briquetes podem ser criados como desejado para conseguir a operação suave e eficiente do forno.

Como um método alternativo, a sílica e carbono podem ser co-precipitados pelo procedimento seguinte. O carbono
35 puro pode ser adicionado à solução pura de silicato de sódio e carbono suspenso que está sendo agitada. Na presença das partículas de carbono, o carbono fornecerá

um sítio de nucleação para a sílica. Isto resultará na co-precipitação de uma mistura sílica-carbono que é muito uniformemente e intimamente misturada. Se tal mistura for desejada para as propriedades intimamente misturadas esta metodologia ou uma similar seria aplicável.

5 O material precipitado é filtrado (o uso de uma centrífuga também é possível) e lavado com água DI para eliminar quaisquer impurezas que sejam solúveis em água. O material filtrado é manuseado via transportadores fechados (de modo a não deixar quaisquer impurezas) dentro de um forno de secagem para secar o material para pelo menos 500°C. Isto garante que não haja água livre disponível para produzir vapor no forno, o que seria um problema de segurança. Adicionalmente, vapor no forno também aumenta a taxa de consumo de eletrodo de grafite. 15 O pó é agora transportado diretamente para os briquetes como antes e, então adicionado ao forno e aquecido até a temperatura da reação. A taxa da reação variará com a alimentação de energia do forno, uma vez que a reação é muito endotérmica. O calor sensível é somente cerca de 10% da alimentação de energia o resto é para acionar a reação. Esta alimentação é teoricamente cerca de 448 kJ/mol (~4,5 kWh/kg) de silício. A maioria dos fornos consome cerca de 12 kWh/kg.

25 Uma vez que cada um de a sílica e carbono contém menos que uma ppm de qualquer impureza as únicas outras impurezas possíveis são carbono e oxigênio. O oxigênio pode ser reduzido usando uma quantidade maior do que a estequiométrica de carbono. A solubilidade do carbono em silício fundido é cerca de 20 ppm. Em geral carbono é inerte para a maioria das aplicações fotovoltaicas e ordinariamente seria aceitável. Entretanto, se o silício é deixado a resfriar direcionalmente como em um HEM ou outro forno de DS (usualmente a partir do fundo para o 30 topo) o carbono tem um bom coeficiente de partição de 0,05 o que resulta em cerca de 1 ppm de C no silício acabado. Adicionalmente, traços de sólidos suspensos tais 35

como SiC também serão removidos pela etapa de DS. Deve ser notado que como uma etapa poupadora de energia, se pureza mais alta for desejada a fusão e DS (solidificação direcional) devem ser combinadas tal que a energia é
5 poupada uma vez que o silício não terá que ser fundido uma segunda vez.

À medida que o silício é drenado do fundo do forno ele deve ser drenado em uma atmosfera inerte. Vários gases tais como argônio, hélio, dióxido de carbono e nitrogênio
10 são gases adequados dependendo dos requisitos de pureza. Se drenado em ar o oxigênio começaria a invadir o silício. O nitrogênio também pode reagir com silício, mas é mais lento que oxigênio. Portanto, dependendo das condições de drenagem e de despejo o nitrogênio pode ou
15 não ser um gás adequado. Entretanto, argônio e hélio não tem reação química ao todo com o silício e sempre podem ser usados.

Finalmente, o silício fundido pode ser tratado adicionalmente com outros métodos de purificação tais
20 como injeção de vapor para remover carbono como CO. Os tratamentos adicionais no estado fundido também podem incluir a adição de metais de terras-raras tais como misch-metal (primariamente cério) que é ativo o suficiente para formar carbeto, nitreto e óxido de cério
25 a partir de carbono, nitrogênio ou oxigênio que podem estar no silício. Este carbeto então será removido durante a etapa de DS para permitir a fabricação de folhado. Todos os elementos de terras-raras têm coeficientes de partição muito baixos e podem ser
30 eficientemente removidos na etapa de DS subsequente.

Outras vantagens da invenção proposta serão óbvias àqueles experientes na técnica. Por exemplo, é fácil fazer tratamento em grande escala da solução de silicato e economias de escala podem ser obtidas. Também deve ser
35 notado que a sílica de alta pureza obtida também seria uma excelente matéria-prima para o processo aluminotérmico para produzir silício. Novamente, como

antes finas partículas de alumínio poderiam ser suspensas na solução de silicato e então a sílica precipitada ao redor do alumínio. Ou a sílica de alta pureza pode ser precipitada separadamente e então misturada com o metal
5 redutor tal como alumínio ou magnésio. Entretanto, os metais teriam que ser checados quanto às impurezas. Outras adaptações são como seguem. Sílica pura é freqüentemente disponível no que é chamada sílica pirogênica a partir de várias indústrias de processamento
10 de minerais e tal sílica pirogênica também pode ser uma matéria-prima adequada para este processo. A fonte de carbono também pode ser variada. Por exemplo açúcar de mesa ordinário pode ser usado. O açúcar é aquecido para decompor todo o açúcar para um carbono
15 puro. Se o açúcar requerer a remoção de boro ou outras impurezas uma solução aquosa dele pode ser produzida e purificada no exato e mesmo modo que a solução de silicato é purificada. A água é evaporada e o açúcar é pirolizado. Qualquer material que pode ser pirolizado
20 para uma forma pura de carbono também pode ser usado nesta invenção Tais outros materiais incluem muitos produtos alimentícios tais como amidos, celulosos, óleos de glicerina e cascas de arroz. Os exemplos seguintes ilustram certos aspectos da
25 presente invenção, e não são intencionados a limitar o escopo da invenção como definido pelas reivindicações anexas.

Exemplo 1

10,0 gramas de silicato de sódio foram dissolvidos em 200
30 mililitros de água deionizada. O Ph da solução era 11,2. A amostra foi analisada quanto a boro usando tanto Plasma Acoplado Indutivamente (ICP) quanto métodos úmidos de determinação de boro HACH usando reagente BoroTrace® 3. O teor de boro inicial foi 4 partes por milhão em peso. A
35 solução original foi passada através de uma coluna de resina de 50 mililitros contendo resina quelante Amberlite® IRA-743-A, da Rohm & Haas. A resina usa

parcela que especialmente atrai boro. Outras companhias produzem uma resina adequada similar que também pode ser usada nesta aplicação. A coluna não absorve silicato ou íons de sódio. Uma fração de 75 mililitros foi coletada e analisada quanto a boro. O boro foi reduzido para 0,1 ppm.

Exemplo 2

10,0 gramas de silicato de sódio foram dissolvidos em 200 mililitros de água deionizada. O pH da solução era 11,2. O pH da amostra foi ajustado para 10,0 com ácido sulfúrico. A amostra foi analisada quanto a boro usando tanto Plasma Acoplado Indutivamente (ICP) quanto métodos úmidos de determinação de boro HACH usando reagente BoroTrace® 3. O teor de boro inicial foi 4 partes por milhão em peso. A solução original foi passada através de uma coluna de resina de 50 mililitros contendo resina quelante Amberlite® IRA-743-A, da Rohm & Haas. A resina usa parcela que especialmente atrai boro. Outras companhias produzem uma resina adequada similar que também pode ser usada nesta aplicação. A coluna não absorve silicato ou íons de sódio. Uma fração de 75 mililitros foi coletada e analisada quanto a boro. O boro foi reduzido para 0,09 ppm.

Exemplo 3

10,0 gramas de silicato de sódio foram dissolvidos em 200 mililitros de água deionizado. O pH da solução era 11,2. O pH da amostra foi ajustado para 10,0 com ácido sulfúrico. A amostra foi analisada quanto a boro usando tanto Plasma Acoplado Indutivamente (ICP) quanto métodos úmidos de determinação de boro HACH usando reagente Boro Trace® 3. A amostra foi intencionalmente espetada com 12,0 miligramas de ácido bórico. O teor de boro inicial era 15 partes por milhão em peso. A solução original foi passada através de uma coluna de resina de 50 mililitros contendo resina quelante Amberlite® IRA-743-A, da Rohm & Haas. A resina usa parcela que especialmente atrai boro. Outras companhias produzem resinas adequadas similares

que também podem ser usadas nesta aplicação. A coluna não absorve silicato ou íons de sódio. Uma fração de 75 mililitros foi coletada e analisada quanto a boro. O boro foi reduzido para 0,1 ppm.

5 Exemplo 4

10 10,0 gramas de silicato de sódio foram dissolvidos em 200 mililitros de água deionizada. O pH da solução era 11,2. O pH da amostra foi ajustado para 10,5 com ácido sulfúrico. A amostra foi analisada quanto a boro usando tanto Plasma Acoplado Indutivamente (ICP) quanto métodos úmidos de determinação de boro HACH usando reagente BoroTrace® 3. O teor de boro inicial foi 4 partes por milhão em peso. A solução original foi passada através de uma coluna de resina de 50 mililitros contendo resina
15 quelante Amberlite® IRA-743-A, da Rohm & Haas. A resina usa parcela que especialmente atrai boro. Outras companhias produzem uma resina adequada similar que também pode ser usada nesta aplicação. A coluna não absorve silicato ou íons de sódio. Uma fração de 75
20 mililitros foi coletada e analisada quanto a boro. O boro foi reduzido para menos que 0,04 ppm, o limite de detecção do método ICP.

Exemplo 5

25 A amostra do Exemplo 1 foi acidificada com ácido sulfúrico para pH 7,0. A solução foi deixada a descansar por dez minutos durante cujo tempo um gel de sílica se formou. O gel foi lavado com água DI, filtrado e secado. O gel foi analisado quanto a boro e ele continha 0,15 ppm de B.

30 Exemplo 6

A amostra do Exemplo 4 foi acidificada com ácido sulfúrico para pH 7,0. A solução foi deixada a descansar por dez minutos durante cujo tempo um gel de sílica se formou. O gel foi lavado com água DI, filtrado e secado.
35 O gel foi analisado quanto a boro e ele continha 0,05 ppm de B.

Exemplo 7

1.000 quilogramas de silicato de sódio são dissolvidos em 20.000 litros de água deionizada. O pH da solução é 11,2. O pH da amostra é ajustado para 10,5 com ácido sulfúrico. A amostra é analisada quanto a boro usando tanto Plasma Acoplado Indutivamente (ICP) quanto métodos úmidos de determinação de boro HACH usando reagente BoroTrace® 3. A solução original é passada através de uma coluna de resina de 500 litros contendo resina quelante Amberlite® IRA-743-A, da Rohm & Haas. A resina usa parcela que especialmente atrai boro. Outras companhias produzem uma resina adequada similar que também pode ser usada nesta aplicação. A coluna não absorve silicato ou íons de sódio. Uma fração inteira é coletada e analisada quanto a boro. A solução da coluna é agora tratada com ácido sulfúrico até que o pH seja 7,0. Após descansar um gel se forma o qual é filtrado e secado a até 1.400°C. O material seco é briquetado em briquetes de vários tamanhos de cerca de 2-6 polegadas na borda. Separadamente, 1.000 quilogramas de açúcar são dissolvidos em 2.000 litros de água DI e a solução é passada através de uma coluna de resina de 500 litros contendo resina quelante Amberlite® IRA-743-A, da Rohm & Haas. A resina usa parcela que especialmente atrai boro. Outras companhias produzem uma resina similar que também pode ser usada nesta aplicação. A água é evaporada para recuperar o açúcar que é então pirolizado a 1.200°C em uma atmosfera inerte até que o grau de grafitização seja cerca de 45% em 400 quilogramas de carbono. Este material é briquetado em briquetes de vários tamanhos de cerca de 2-6 polegadas na borda. Os briquetes de carbono e os briquetes de sílica são alimentados em um forno de arco submerso. O forno é aquecido a acima de 1.700°C e após 5 horas o metal silício começa a se acumular no fundo. O metal silício é periodicamente drenado do fundo do forno à medida do necessário. À medida que o silício é drenado briquetes adicionais de sílica e carbono (produzidos como acima) podem ser adicionados para operar o forno

continuamente por meses de uma vez. O dreno do fundo e o conduto para o silício fundido são cobertos por uma atmosfera inerte de argônio mantida em uma caixa cobrindo o dreno do fundo, conduto e moldes para permitir o
5 silício resfriar. Após o silício ter se solidificado o molde pode ser removido da atmosfera inerte. O silício é então deixado a trincar ou é triturado e ensacado em um recipiente adequado para despacho.

Alternativamente, o silício fundido pode ser despejado em
10 um cadinho pré-aquecido adequado para ir diretamente a um forno de solidificação direcional e então solidificado de acordo com o perfil de resfriamento do forno. Esta etapa economizará considerável energia e uso de tempo no forno de DS uma vez que tempo e energia não são desperdiçados
15 para solidificar e então refundir o mesmo silício. Este método também será útil para formar silício monocristalino por extração de CZ também.

Exemplo 8

1.000 quilogramas de silicato de sódio são dissolvidos em
20 20.000 litros de água deionizada. O pH da solução é 11,2. O pH da amostra é ajustado para 10,5 com ácido sulfúrico. A amostra é analisada quanto a boro usando tanto Plasma Acoplado Indutivamente (ICP) quanto métodos úmidos de determinação de boro HACH usando reagente BoroTrace® 3. A
25 resina usa parcela que especialmente atrai boro. Outras companhias produzem uma resina adequada similar que também pode ser usada nesta aplicação. Uma fração inteira é coletada e analisada quanto a boro. A solução da coluna é agora tratada com ácido sulfúrico até que o pH seja
30 7,0. Após descansar um gel se forma o qual é filtrado e secado a até 1.400°C. O material seco é briquetado em briquetes de vários tamanhos de cerca de 2-6 polegadas na borda. 400 quilogramas de negro de fumo produzidos a partir de gás natural são dissolvidos em 2.000 litros de
35 água DI, a solução é passada através de uma coluna de resina de 500 litros contendo resina quelante Amberlite® IRA-743-A, da Rohm & Haas. A resina usa parcela que

especialmente atrai boro. Outras companhias produzem uma resina adequada similar que também pode ser usada nesta aplicação. A água é evaporada para recuperar o açúcar que é então pirolizado a 1.200°C em uma atmosfera inerte até
5 que o grau de grafitização seja cerca de 45%, resultando em 400 quilogramas de carbono. Este material é briquetado em briquetes de vários tamanhos de cerca de 2-6 polegadas na borda. Os briquetes de carbono e os briquetes de sílica são alimentados em um forno de arco submerso. O
10 forno é aquecido a acima de 1.700°C e após 5 horas metal silício começa a se acumular no fundo. O metal silício é periodicamente drenado do fundo do forno à medida do necessário. À medida que o silício é drenado briquetes adicionais de sílica e carbono (produzidos como acima)
15 podem ser adicionados para operar o forno continuamente por meses de uma vez. O dreno do fundo e conduto para o silício fundido são cobertos por uma atmosfera inerte de argônio mantida em uma caixa cobrindo o dreno do fundo, conduto e moldes para permitir o silício resfriar. Após o
20 silício ter se solidificado o molde pode ser removido da atmosfera inerte O silício é então deixado a trincar ou é triturado e ensacado em um recipiente adequado para despacho.

Alternativamente, o silício fundido pode ser despejado em
25 um cadinho pré-aquecido adequado para ir diretamente para dentro de um forno de solidificação direcional e então solidificado de acordo com o perfil de resfriamento do forno. Esta etapa economizará considerável energia e uso de tempo do forno de DS uma vez que tempo e energia não
30 são desperdiçados para solidificar e então refundir o mesmo silício. Este método também será útil para formar silício monocristalino por extração de CZ também.

Exemplo 9

1.000 quilogramas de silicato de sódio são dissolvidos em
35 20.000 litros de água deionizada. O pH da solução é 11,2. O pH da amostra é ajustado para 10,5 com ácido sulfúrico. A amostra é analisada quanto a boro usando Plasma

Acoplado Indutivamente (ICP) bem como métodos úmidos de determinação de boro HACH usando reagente BoroTrace® 3. A solução original é passada através de uma coluna de resina de 500 litros contendo resina quelante Amberlite®

5 IRA-743-A, da Rohm & Haas. A resina usa parcela que especialmente atrai boro. Outras companhias produzem uma resina adequada similar que também pode ser usada nesta aplicação. Uma fração inteira é coletada e analisada quanto a boro. O boro é reduzido para menos que 0,04 ppm,

10 o limite de detecção do método ICP. A solução da coluna é agora tratada com ácido sulfúrico até que o pH seja 7,0. Após descansar um gel se forma o qual é filtrado e secado a até 1.400°C. O material seco é briquetado em briquetes de vários tamanhos de cerca de 2-6 polegadas na borda.

15 Separadamente, 1.000 quilogramas de açúcar são dissolvidos em 2.000 litros de água DI e a solução é passada por uma coluna de resina de 500 litros contendo resina quelante Amberlite® IRA-743-A, da Rohm & Haas. A resina usa parcela que especialmente atrai boro. Outras

20 companhias produzem uma resina adequada similar que também pode ser usada nesta aplicação. A solução tem 0,01 ppm de Boro. A água é evaporada para recuperar o açúcar o qual é então pirolizado a 1.200°C em uma atmosfera inerte até que o grau de grafitização seja cerca de 45%,

25 resultando em 400 quilogramas de carbono. Este material é briquetado em briquetes de vários tamanhos de cerca de 2-6 polegadas na borda. Os briquetes de carbono e os briquetes de sílica são alimentados em um forno de arco submerso. O forno é aquecido a acima de 1.700°C e após 5

30 horas metal silício começa a se acumular no fundo. O metal silício é periodicamente drenado do fundo do forno à medida do necessário. À medida que o silício é drenado briquetes adicionais de sílica e carbono (produzidos como acima) podem ser adicionados para operar o forno

35 continuamente por meses de uma vez. O dreno do fundo e conduto para o silício fundido são cobertos por uma atmosfera inerte de argônio mantida em uma caixa cobrindo

o dreno do fundo, conduto e moldes para permitir o silício resfriar. Após o silício ter se solidificado o molde pode ser removido da atmosfera inerte. Enquanto o silício ainda está fundido aproximadamente 10 ppm (15 gramas) de Misch metal são adicionados e agitados no silício. Quando o silício é solidificado direcionalmente o metal de terras-raras será transferido para a extremidade fria (usualmente o topo) do produto de DS junto com impurezas tais como boro, oxigênio. Nitrogênio e oxigênio resultando em um silício de pureza ainda mais alta. O silício é então deixado a trincar ou é triturado e ensacado em um recipiente adequado para despacho. Alternativamente, o silício fundido pode ser despejado em um cadinho pré-aquecido adequado para ir diretamente para um forno de solidificação direcional e então solidificado de acordo com o perfil de resfriamento do forno. Esta etapa economizará considerável energia e uso de tempo no forno de DS uma vez que tempo e energia não são desperdiçados para solidificar e então refundir o mesmo silício. Este método também será útil para formar silício monocristalino por extração de CZ também.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para produzir silício tendo alta pureza, adequado para células fotovoltaicas, caracterizado pelo fato de compreender reduzir sílica pré-purificada em uma
5 solução aquosa com agente carbonáceo onde a sílica pré-purificada tem uma baixa quantidade de boro adequada para células fotovoltaicas.
2. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a sílica ser obtida via um método de
10 purificação usando uma solução aquosa de uma forma solúvel em água de sílica onde a solução aquosa é filtrada para remover impurezas sólidas e tratada com uma resina quelante específica para boro.
3. Método, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado
15 pelo fato de a resina quelante específica para boro ser uma resina de troca de íons tendo um grupo funcional de N-metilglucamina.
4. Método, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de um metal de transição, cálcio ou magnésio
20 ser adicionado à solução aquosa da forma solúvel em água de sílica antes da filtração.
5. Método, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de a solução aquosa da forma solúvel em água de sílica ser tratada com sal de molibdato ou resina de
25 ânions tratada com sal de molibdato.
6. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a forma solúvel em água de sílica ser silicato alcalino.
7. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado
30 pelo fato de o agente carbonáceo ser substancialmente livre de boro e fósforo.
8. Método, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de o agente carbonáceo ser preparado a partir de um gás inflamável.
- 35 9. Método, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de o gás inflamável ser gás natural, metano, etano, acetileno, etileno, propano, aleno, butano, GLP ou

em geral quaisquer gases C1-C4 que sejam substancialmente livres de boro e fósforo.

10. Método, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de o carbono ser preparado a partir de um carboidrato, amido ou outro material carbonáceo.

11. Método, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de o carbono ser preparado por um método compreendendo dissolver o carboidrato em água; purificar a solução resultante; remover água; e pirolizar o carboidrato purificado para obter carbono.

12. Método, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de a pirolização ser conduzida para obter o grau de grafitização de cerca de 40-45%.

13. Método, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de o grau desejado de grafitização ser obtido misturando várias formas de carbono.

14. Método, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de o carbono ser tratado com cloro para remover B e P.

15. Método, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de a sílica pré-purificada estar em uma forma cristalina.

16. Método, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de a sílica pré-purificada e/ou o carbono estarem em uma forma briquetada.

17. Método, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de a sílica pré-purificada e o carbono serem preparados por co-precipitação tal que a sílica e o carbono estejam uniformemente misturados.

18. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a sílica pré-purificada ter um teor de boro de cerca de 5 ppm ou menor.

19. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a sílica pré-purificada ter um teor de boro de cerca de 1 ppm ou menor.

20. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o método de purificação ser conduzido em uma condição básica.

21. Método, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de a reação de redução ser executada usando um revestimento em um forno de arco submerso onde silício de alta pureza fundido é formado.

22. Método, de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato de o forno ser feito de materiais refratários com um teor extremamente baixo de boro e fósforo.

23. Método, de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato de o forno usar hastes de grafite de alta pureza para os eletrodos.

24. Método, de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato de o forno ter um dreno inferior para remover o silício de alta pureza fundido do fundo.

25. Método, de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato de exterior ao forno no ponto de descarga de silício fundido existir uma câmara de gás inerte para permitir o silício fundido resfriar em um gás inerte tal que o silício não reaja com oxigênio na atmosfera.

26. Método, de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato de o silício fundido ser adicionalmente tratado com um metal de terras-raras para remover carbono, oxigênio, nitrogênio, boro e outras impurezas do silício.

27. Método para preparar silício de alta pureza, caracterizado pelo fato de compreender:

- (a) obter uma solução aquosa de silicato;
- (b) filtrar a solução;
- (c) passar o filtrado por uma coluna de resina iônica específica para boro;
- (d) converter o silicato para sílica;
- (e) reduzir a sílica com carbono tendo um baixo teor de boro e fósforo em um forno; e

(f) resfriar o silício de alta pureza fundido resultado.

28. Método, de acordo com a reivindicação 27, caracterizado pelo fato de adicionalmente compreender converter sílica de baixa pureza, areia, quartzo ou
5 outros materiais contendo sílica ou silício ou monóxido de silício para silicato alcalino.

29. Método, de acordo com a reivindicação 27, caracterizado pelo fato de o carbono ser preparado pirolizando um carboidrato.

10 30. Método para preparar sílica de alta pureza, tendo baixos teores de B e P, caracterizado pelo fato de compreender:

(a) obter solução aquosa de silicato;

15 (b) opcionalmente adicionar um metal de transição, cálcio ou magnésio;

(c) filtrar a solução;

(d) passar o filtrado através de uma coluna de resina iônica específica para boro;

(e) remover a água; e

20 (f) converter o sal de silicato resultado para sílica.

31. Método, de acordo com a reivindicação 30, caracterizado pelo fato de adicionalmente compreender tratar a solução aquosa de silicato com uma resina de troca de ânions que é pré-tratada com molibdato ou
25 tungstato de amônio.

32. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o produto ser carbeto de silício de alta pureza.

33. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o produto ser monóxido de
30 silício de alta pureza.

34. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o agente carbonáceo ter um teor de boro de cerca de 1 ppm ou menor.

35 35. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o agente redutor ser um metal purificado ativo tal como alumínio ou magnésio ao invés

de carbono.

36. Método para purificar silício de baixo grau para silício de alto grau, adequado para células fotovoltaicas, caracterizado pelo fato de compreender:

- 5 (a) converter o silício de baixo grau para uma forma solúvel em água;
- (b) purificar a forma solúvel em água de silício em uma solução aquosa;
- (c) converter a forma solúvel em água purificada de
- 10 sílica para sílica; e
- (d) converter a sílica resultante para o silício de alta pureza.

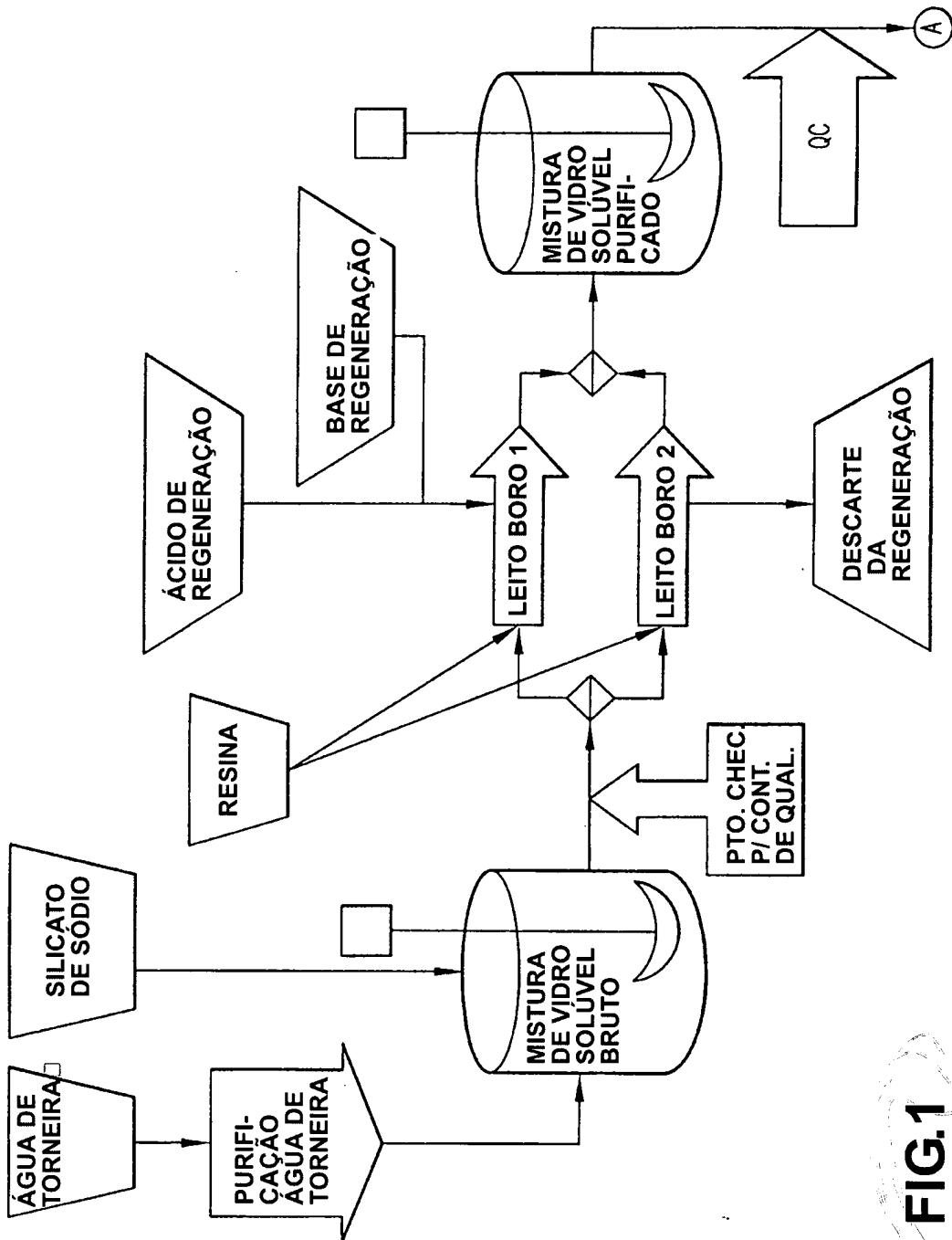


FIG.1

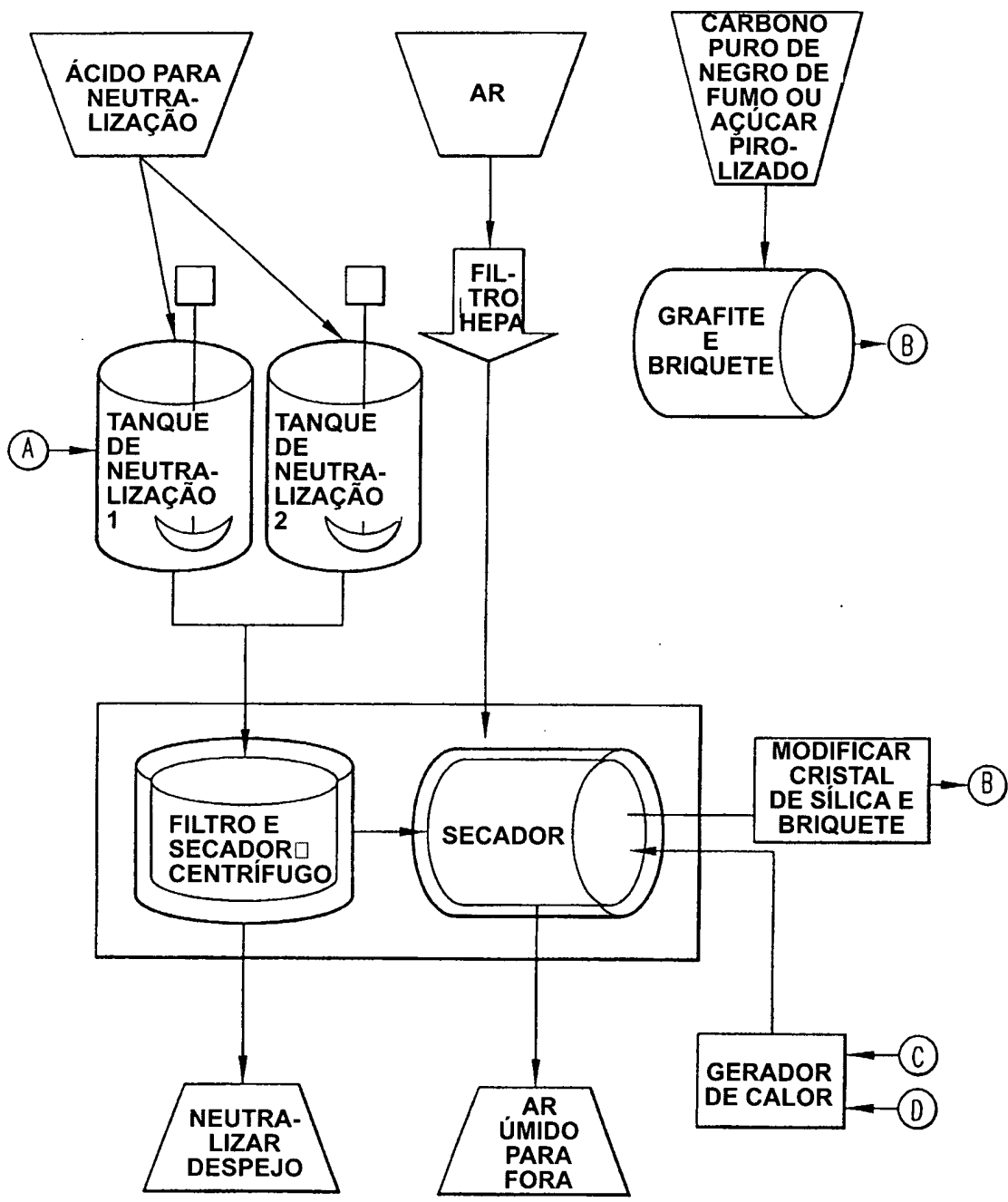


FIG.2

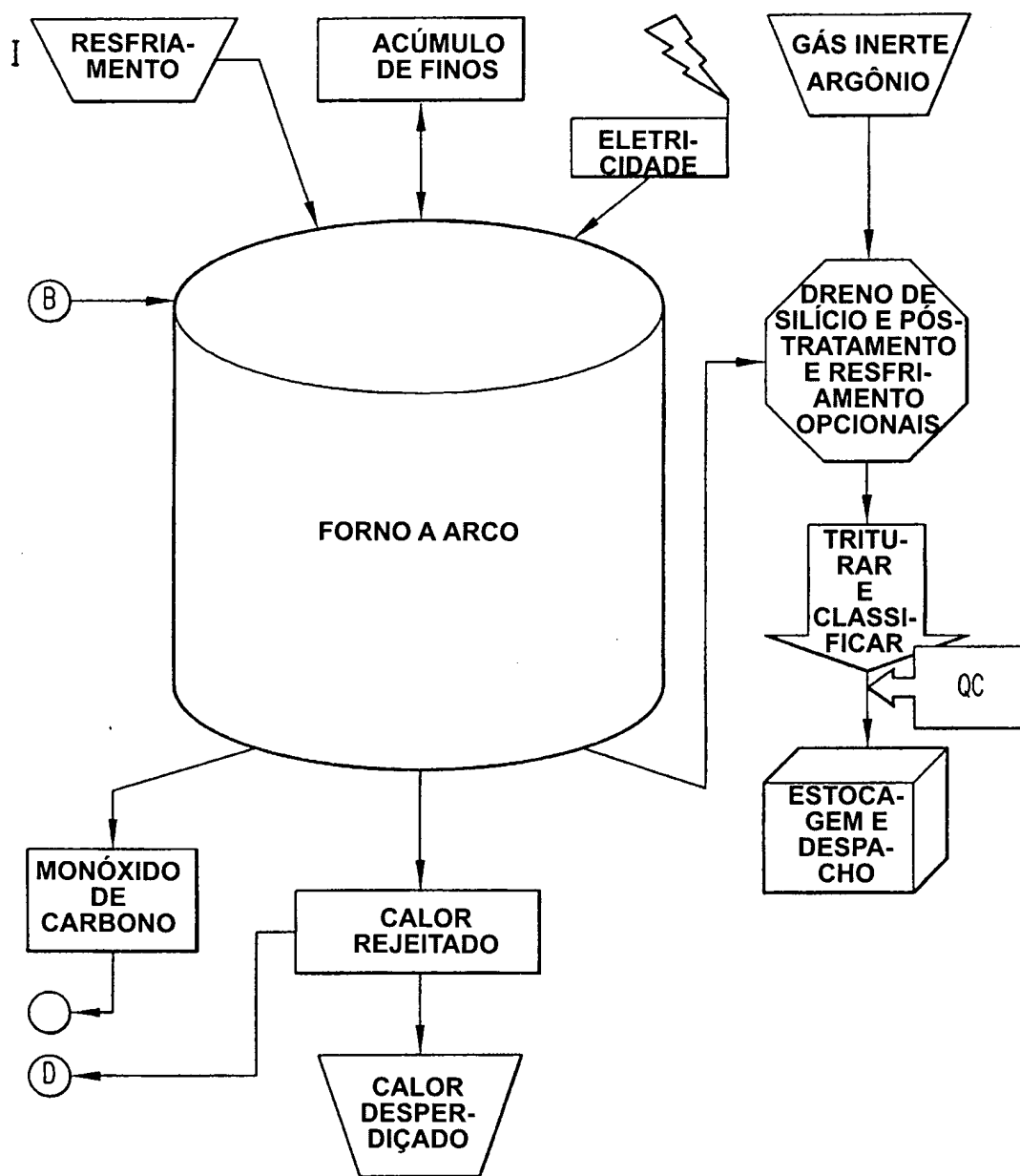


FIG.3

RESUMO

"MÉTODO PARA PRODUZIR SILÍCIO TENDO ALTA PUREZA, MÉTODO PARA PREPARAR SILÍCIO DE ALTA PUREZA, MÉTODO PARA PREPARAR SÍLICA DE ALTA PUREZA E MÉTODO PARA PURIFICAR SILÍCIO DE BAIXO GRAU PARA SILÍCIO DE ALTO GRAU".

Um método para a preparação de silício de alta pureza adequado para células fotovoltaicas usando a redução de sílica, que é pré-purificada em uma solução aquosa, na presença de um agente redutor, preferivelmente agente carbonáceo, onde a sílica pré-purificada tem uma baixa quantidade de boro adequada para células fotovoltaicas é descrito.